

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080540

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl. C08L 77/00
C08K 3/34
C08K 7/02
C08K 7/14

(21)Application number : 09-246584

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 11.09.1997

(72)Inventor : KOJIMA KAZUE
FUJIMOTO KOJI

(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high rigidity and excellent heat-resistance and impact resistance, giving a molded article having low warpage and useful as an injection molding material for parts of automobile, domestic appliance, etc., by including a fibrous reinforcing material and a reinforced polyamide resin containing uniformly dispersed swelling fluorine mica mineral.

SOLUTION: The objective composition having a warpage of ≤ 2.0 mm in the form of a disk of 1.6 mm thick and 100 mm diameter can be produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a reinforced polyamide resin containing 0.1-20 pts.wt. of uniformly dispersed swelling fluorine mica mineral with (B) ≤ 50 pts.wt. of a fibrous reinforcing material, preferably glass fiber having an average diameter D of 0.2-20 μ m and an L/D ratio (L is average length) of 10-90.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3452469

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80540

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

7/02

7/02

7/14

7/14

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246584

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 小島 和重

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 藤本 康治

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高剛性で耐熱性や耐衝撃性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることができるポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 膨潤性フッ素雲母系鉱物0. 1～20重量部が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂(A)100重量部に対して、繊維状強化材(B)50重量部以下が配合された樹脂組成物であって、厚み1. 6mm、直径100mmの円盤にした時のそりが2. 0mm以下であるポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.1~20重量部が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂 (A)100重量部に対して、繊維状強化材 (B) 50重量部以下が配合された樹脂組成物であって、厚み 1.6mm、直径 100mmの円盤にした時のそりが 2.0mm以下であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 繊維状強化材の平均直径(D) が 0.2~20 μm で、かつ平均長さ(L) と平均直径(D) との比、L/D が10~90であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 繊維状強化材が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.1~20重量部が均一に分散された強化ポリアミド樹脂 (A) と繊維状強化材 (B) とからなり、高剛性で耐熱性や耐衝撃性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることのできるポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、その成形品が優れた機械的性質を有することから、特に自動車や家電製品などの部品用の射出成形材料として幅広く利用されている。ポリアミド成形品に高剛性、耐熱性を付与させる場合には、通常は繊維状強化材で強化したポリアミド樹脂組成物が用いられており、例えば、繊維状強化材としてガラス繊維を特定量配合させたポリアミド樹脂組成物が提案されている（特開昭51-50960号公報、同54-18854号公報、同59-168058号公報）。しかしながら、前記のポリアミド樹脂組成物では、射出成形により成形した場合、成形品のそりが大きく、寸法安定性が低いという問題点があった。

【0003】また、ポリアミド樹脂にガラス繊維とタルクなどの粉末状無機物を添加することで、成形品のそりや変形を改善することが提案されている（特公昭58-4737号公報、特開昭51-7056号公報）。しかし、ここに記載のポリアミド樹脂組成物においては、ガラス繊維の添加量が15重量%以下で無機物の添加量が20重量%以上であり、繊維状強化材が少なく無機物が多いため、成形品の剛性、強度、耐衝撃性などを向上させることが難しかった。

【0004】さらに、モンモリロナイトが分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂と繊維状強化材とからなる低そり性ポリアミド樹脂組成物が提案されている（特許第 2528164号公報）。しかしながら、この場合にもガラス繊維の配合量が多い場合には、そりの改善効果は充分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高剛性で耐熱性や耐衝撃性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることのできるポリアミド樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定量の膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂に、繊維状強化材を特定量配合することで上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は次の通りである。膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.1~20重量部が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂 (A) 100重量部に対して、繊維状強化材 (B) 50重量部以下が配合された樹脂組成物であって、厚み 1.6mm、直径 100mmの円盤にした時のそりが 2.0mm以下であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明における膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.1~20重量部が分子レベルで均一に分散された強化ポリアミド樹脂組成物 (A) (以下「強化ポリアミド樹脂組成物 (A)」と略称する) は、ポリアミド樹脂中に膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルで均一に分散されたものである。ここで、分子レベルで均一に分散されるということは、膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミドマトリックス中に分散される際、それぞれが平均20Å以上の層間距離に保たれている状態をいう。さらに、層間距離とは膨潤性フッ素雲母系鉱物の珪酸塩層の平板の重心間の距離をいい、均一に分散されるとは珪酸塩層の一枚一枚がもしくは平均的な重なりが5層以下の多層物が平行に又はランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散されている状態をいう。具体的には、強化ポリアミド樹脂組成物 (A) の試験片について広角X線回折測定を行い、珪酸塩層の厚み方向に起因するピークが消失されていること、もしくは透過型電子顕微鏡写真撮影観察により、膨潤性フッ素雲母系鉱物の塊がないことから確認できる。

【0010】本発明における強化ポリアミド樹脂 (A) を構成するポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸（それらの一対の塩も含まれる）とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。

【0011】このようなポリアミド樹脂を形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、バラアミノメチル安息香酸などがある。ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω

ーラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。また、これらのジアミンとジカルボン酸は一对の塩として用いることもできる。

【0012】ポリアミド樹脂の好ましい例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMDT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/6I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミド(ナイロンMDX6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド【ナイロン11T(H)】又はこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12又はこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドが好ましく、ナイロン6もしくはナイロン12又はこれらの共重合ポリアミドが特に好ましい。

【0013】本発明における強化ポリアミド樹脂(A)を構成する膨潤性フッ素雲母系鉱物は、次式で示されるもので、容易に合成できるものである。

$\alpha(MF) \cdot \beta(aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2$
(式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a 及び b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta$

≤ 3.5 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b=1$ である。)

【0014】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400~1500°Cの温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる熔融法がある。

【0015】また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある(特開平2-149415号公報)。この方法では、タルクに珪フッ化物及び/又はフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で700~1200°Cで短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0016】この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10~35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成収率が低下するので好ましくない。

【0017】上記の膨潤性フッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

【0018】さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0019】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部を形成するモノマー量に対して0.1~20重量部とすることが必要である。この配合量が0.1重量部未満では、高剛性で耐熱性や耐衝撃性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることのできる樹脂組成物が得られない。一方、この配合量が20重量部を超えると、成形品にしたときの靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0020】次に、強化ポリアミド樹脂(A)の製造法について説明する。そのためには、まず初めにポリアミド樹脂100重量部を形成するモノマー量に、膨潤性フッ素雲母系鉱物を配合し、加圧下でモノマーを重合する。この際、重合は温度240~300°C、圧力2~30kg/cm²の範囲で1~5時間の範囲で適宜行うことが好ましい。

【0021】次に、上記の温度に保って、一旦常圧に戻してから、生成した強化ポリアミド樹脂をストランド状

にして払い出し、冷却、固化後、切断することにより強化ポリアミド樹脂(A)のペレットとする。

【0022】また、上記の重合時には酸を添加してもよく、酸を添加することによって、より高剛性で高耐熱性の成形品とすることができる。

【0023】上記の酸としては、 pK_a (25°C、水中での値) が0~4又は負の酸であるなら、有機酸でも無機酸であってもよく、例えば、安息香酸、セバシン酸、ギ酸、酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、亜硝酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、過塩素酸、フルオロスルホン酸-ペンタフルオロアンチモン(1:1)〔アルドリッチ社製「マジックアシッド」(登録商標)〕、フルオロアンチモン酸などが挙げられる。

【0024】本発明の強化ポリアミド樹脂(A)を構成するポリアミド樹脂の相対粘度は、溶媒として96重量%濃硫酸を用い、温度25°C、濃度1 g/dlの条件で求めた値が1.5~5.0の範囲にあることが好ましい。この相対粘度が1.5未満のものでは、成形品としたときの機械的特性が低下する。一方、この相対粘度が5.0を超えるものでは、樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0025】本発明における繊維状強化材(B)は、強化ポリアミド樹脂(A)に配合させることにより、高剛性で耐熱性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることのできる成分である。この繊維状強化材(B)の配合量は、強化ポリアミド樹脂(A)100重量部に対して50重量部以下とすることが必要である。この配合量が50重量部を超えると、樹脂組成物の流動性が低下し、成形品の表面が滑らかに仕上がらず、外観に優れた成形品とすることができない。

【0026】繊維状強化材(B)としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウォラストナイトや窒化珪素やチタン酸カリウムや塩基性硫酸マグネシウムやセピオライトやゾノライトやホウ酸アルミニウムなどのセラミックウィスカーを挙げることができるが、中でもガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカーが好ましく、ガラス繊維が特に好ましい。

【0027】上記の繊維状強化材は、熔融混練した後のポリアミド樹脂組成物中において、平均直径(D)が0.2~20 μ mで、かつ平均長さ(L)と平均直径(D)との比、L/Dが10~90となるようにすることが好ましい。平均直径(D)が0.2 μ m未満のものは工業的に量産することが難しく、20 μ mを超えるものでは低そり性の成形品とすることができない。また、L/Dが10未満では高剛性で耐熱性に優れた成形品とすることが難しく、L/Dが90を超えると低そり性の成形品とすることが難しい。

【0028】この際、繊維状強化材がガラス繊維あるいは炭素繊維である場合には、強化ポリアミド樹脂と溶融

混練する際に、押出機中でガラス繊維や炭素繊維の破断が起こるので、溶融混練するに先立って、押出機やそのスクリー形状などを考慮して予備試験を行い、溶融混練した後のポリアミド樹脂組成物中においてL/Dが10~90となるようにガラス繊維あるいは炭素繊維の長さを適宜決定すればよい。また、繊維状強化材がチタン酸カリウムなどのセラミックウィスカーである場合には、溶融混練する際に破断が起こることが少ないので、このような試験を行う必要はない。

10 【0029】本発明のポリアミド樹脂組成物の製造するには、通常は、スクリーを備えた2軸押出機を用いて、上記した強化ポリアミド樹脂(A)のペレットと繊維状強化材(B)とを溶融混練した後、ストランド状に押出してペレットとする方法が採用される。

【0030】また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、他の熱可塑性重合体が混合されていてもよく、この場合にも、スクリーを備えた2軸押出機を用いて混合しアロイ化することが好ましい。かかる樹脂組成物中では膨潤性フッ素雲母系鉱物が分子レベルでポリアミド樹脂中に均一に分散されているため、非強化ポリアミド樹脂とのアロイ化物に比べて、機械的強度や耐熱性が向上する。

【0031】上記の熱可塑性重合体としては、例えばポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー又はこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアリレートなどが挙げられる。この際、熱可塑性重合体は、強化ポリアミド樹脂(A)100重量部に対して60重量部以下の割合で混合することが好ましい。

【0032】本発明のポリアミド樹脂組成物には、その特性を大きく損わない限り、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤などが添加されていてもよく、これらは強化ポリアミド樹脂(A)の重合時あるいは得られたポリアミド樹脂組成物を溶融混練もしくは溶融成形する際に加えられる。

【0033】熱安定剤、酸化防止剤及び劣化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物を使用する

ことができる。

【0034】本発明のポリアミド樹脂組成物は、通常の成形加工方法で目的の成形品とすることができ、例えば射出成形、押出成形、吹き込み成形等の熱熔融成形法によって各種の成形品にしたり、有機溶媒溶液からの流延法により薄膜とすることができる。

【0035】本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて得られる成形品は、そりが小さく、機械的強度、耐熱性及び寸法安定性がポリアミド樹脂単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法変化が少

ないので、各種の成形品とすることができる。
【0036】上記の成形品としては、パイプ、中空パイプ、把手、インク容器、カーテンレール、ギア部品、ベアリングリテーナー、ブラシ、リール、ブレーカーカバー、スイッチ、コネクタ、自動車外装用部品、自動車内装用部品、ライトカバー、インテークマニホールド、タイミングベルトカバー、ホイール、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバーなどを挙げることができる。しかし、これらに限定されるものではなく、本発明のポリアミド樹脂組成物の特性である優れた低そり性、機械的強度、耐熱性を生かすことができる分野に幅広く用いることができる。

【0037】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例並びに比較例で用いた原料及び物性試験の測定法は次の通りである。

1. 原料

(1) 膨潤性フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が4 μm となるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく4 μm の珪フッ化ナトリウムを全量の15重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉にて850°Cで1時間反応させることにより合成した。この粉末について、広角X線回折測定を行った結果、原料タルクのc軸方向の厚み9.2 Åに対するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12~13 Åに対応するピークが認められた。

(2) モンモリロナイト

市販のモンモリロナイト(クニミネ工業社製、クニビAF)を水中で12-アミノドデカン酸の塩酸塩で膨潤化処理させた後、ろ過、水洗、乾燥、粉碎した物を用いた。この粉末について、広角X線回折測定を行った結果、モンモリロナイトのc軸方向の厚みは12 Åから17 Åに増大し、モンモリロナイトの層間に12-アミノドデカン酸が挿入されていることが確認された。

【0038】2. 測定法

(a) ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性フッ素雲母系鉱物もしくはモンモリロナイトの分散性

広角X線回折装置(リガク社製、RAD-r8型)を用いて、曲げ強度測定用の試験片について広角X線回折測定を行い、膨潤性フッ素雲母系鉱物もしくはモンモリロナイト

の分散性を測定した。

(b) ポリアミド樹脂の相対粘度

試験片中におけるポリマー成分が、96重量%濃硫酸中、1 g/dLの濃度になるように溶液を調製した。なお、試験片中の膨潤性フッ素雲母系鉱物もしくはモンモリロナイトは、試験片を500°Cで24時間燃焼した後、灰分量を測定することにより求めた。上記の調製した溶液を、7000 rpmで2時間遠心分離した後、上澄み液をG-3のガラスフィルターでろ過し、粘度測定に供した。測定は25°Cで行った。

(c) ポリアミド樹脂組成物中の繊維状強化材のサイズ(L、D、L/D)

ポリアミド樹脂組成物中の繊維状強化材の平均長さ(L)、平均直径(D)及びその比(L/D)は次のようにして求めた。すなわち、成形品を3か所より全体で1 g採取し、希酸で溶解後、スライドガラスにはさま、ガラス繊維及び炭素繊維については30倍、チタン酸カリウムウイスカーについては300倍の顕微鏡拡大写真をとり、n数200で繊維状強化材の長さを測定した。その平均長さLの求め方は、ガラス繊維及び炭素繊維については25 μm 間隔、チタン酸カリウムウイスカーについては1 μm 間隔で度数分布表を作製し、(各級の中心値)×(度数)を求め、これを加えたものを全度数で割ることにより求めた。従って、

$$L = \sum \{ (\text{各級の中心値}) \times (\text{度数}) \} / \text{全度数}$$
で示される。同様に、ガラス繊維及び炭素繊維については300倍の顕微鏡拡大写真、チタン酸カリウムウイスカーについては10000倍の電子顕微鏡写真をとり、n数10で繊維状強化材の直径を測定し、その平均直径Dを算術平均により求めた。L/Dは、上記のLとDとの比率である。

(d) 円盤のそり

射出成形で得た厚み1.6mm、直径100mmの円盤を水平面に置き、水平面との最大の隙間間隔をもって表した。

(e) 試験片の引張強度及び引張破断伸び

ASTM D-638に基づいて測定した。

(f) 試験片の曲げ強度及び曲げ弾性率

ASTM D-790に基づいて測定した。

(g) 試験片のアイゾット衝撃強度

ASTM D-256に基づいて、厚み3.2mmの試験片に所定の深みのノッチをつけて測定した。

(h) 試験片の熱変形温度

ASTM D-648に基づいて、荷重1.86MPaで測定した。

【0039】実施例1

ε -カプロラクタム10kg、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.5kg及び水1kgを内容量30リットルの反応缶に入れ、攪拌しながら、15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そして徐々に水蒸気を放圧しつつ、圧力15kg/cm²、温度260°Cに保って2時間重合した後、1時間かけて常圧まで放圧した。その後、常圧下、260°Cに30分間放置した後、ストラン

ド状に払い出し、冷却、固化後、切断して膨潤性フッ素雲母系鉱物とナイロン6ポリマーからなる強化ポリアミド樹脂(A)のベレットを得た。次いで、このベレットを95℃の熱水で8時間精練を行い、この操作を2度繰り返した後、真空乾燥した。そして、この乾燥ベレット100重量部とガラス繊維(日本電気硝子社製、T-289、平均直径13μm、平均長さ3000μm)25重量部とをシリンダー温度を260℃に設定した内径35mmの2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-45)を用いて、260℃にて熔融混練した後、ストランド状に押出してベレットとし、真空乾燥した。なお、ガラス繊維は熔融させた強化ポリアミド樹脂(A)にポッパーから添加した。その後、この乾燥ベレットを射出成形機(三菱重工業社製、125/75MS型)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃、射出時間6秒、冷却時間6秒で射出成形を行い、厚み3.2mmの各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0040】実施例2

ガラス繊維25重量部の代わりに50重量部を用いた他は、実施例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0041】実施例3

ガラス繊維25重量部の代わりに、チタン酸カリウムウイスカー(大塚化学社製、ティスモD102、平均直径0.3μm、平均長さ13μm)25重量部を用いた他は、実施例1*

*と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0042】実施例4

ガラス繊維25重量部の代わりに、チタン酸カリウムウイスカー(大塚化学社製、ティスモD102、平均直径0.3μm、平均長さ13μm)50重量部を用いた他は、実施例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0043】実施例5

10 ガラス繊維25重量部の代わりに、炭素繊維(呉羽化学社製、M-102S、平均直径14.5μm、平均長さ200μm)25重量部を用いた他は、実施例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0044】実施例6

ガラス繊維25重量部の代わりに、炭素繊維(呉羽化学社製、M-102S、平均直径14.5μm、平均長さ200μm)50重量部を用いた他は、実施例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0045】実施例1～6におけるポリアミド樹脂組成

20 物の配合割合、相対粘度、繊維状強化材のサイズ、円盤のそり及び各種試験片の物性を表1にまとめて示す。

【0046】

【表1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 配合割合 | 強化ポリアミド樹脂(A)の割合(重量部) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | フッ素雲母の分散量(重量%) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 配合割合 | 繊維状強化材(B)の種類の割合(重量部) | 25 | 50 | 25 | 50 | 25 | 50 |
| | 炭素繊維 | | | | | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| ポリアミド樹脂の相対粘度 | | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 |
| ポリアミド樹脂組成物中の繊維状強化材のサイズ | | | | | | | |
| L(μm) | L | 280 | 286 | 13 | 13 | 180 | 155 |
| | D(μm) | 10 | 11 | 0.3 | 0.3 | 12 | 12 |
| | L/D | 28 | 26 | 48 | 48 | 15 | 13 |
| 円盤のそり(mm) | | 0.8 | 1.5 | 0.9 | 1.8 | 0.8 | 1.6 |
| 試験片の物性 | 引張強度(MPa) | 117 | 240 | 120 | 250 | 120 | 254 |
| | 引張延伸率(%) | 7 | 5 | 8 | 5 | 5 | 5 |
| | 曲げ強度(MPa) | 190 | 230 | 200 | 240 | 200 | 250 |
| | 曲げ弾性率(GPa) | 8.5 | 17.5 | 9.0 | 19.0 | 9.2 | 19.5 |
| | 1/4inch衝撃強度(J/m) | 70 | 80 | 72 | 85 | 70 | 85 |
| | 熱変形温度(℃) | 200 | 220 | 203 | 220 | 200 | 225 |

注) フッ素雲母：膨潤性フッ素雲母系鉱物、 繊維状強化材：繊維状強化材

【0047】比較例1

ε-カプロラクタム10kg、12-アミノドデカン酸を層間に挿入したモンモリロナイト0.5kg及び水1kgを内容量30リットルの反応缶に入れ、攪拌しながら、15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そして徐々に水蒸気を放圧しつつ、圧力15kg/cm²、温度260℃に保って2時間重合した後、1時間かけて常圧まで放圧した。その後、常圧下、260℃に30分間放置した後、ストランド状に払い出し、冷却、固化後、切断してモンモリロナイトとナイロン6ポリマーからなる強化ポリアミド樹脂(A)のベレットを得た。次いで、このベレットを95℃の熱水で8時間精練を行い、この操作を2度繰り返した後、真空乾燥した。そ

して、この乾燥ベレット100重量部とガラス繊維(日本電気硝子社製、T-289、平均直径13μm、平均長さ3000μm)25重量部とをシリンダー温度を260℃に設定した内径35mmの2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-45)を用いて、260℃にて熔融混練した後、ストランド状に押出してベレットとし、真空乾燥した。なお、ガラス繊維は熔融させた強化ポリアミド樹脂(A)にポッパーから添加した。その後、この乾燥ベレットを射出成形機(三菱重工業社製、125/75MS型)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃、射出時間6秒、冷却時間6秒で射出成形を行い、厚み3.2mmの各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0048】比較例2

ガラス繊維25重量部の代わりに、チタン酸カリウムウイ
スカー（大塚化学社製、ティスモD102、平均直径 0.3 μ
m、平均長さ13 μ m）25重量部を用いた他は、比較例1
と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製し、物
性試験を行った。

【0049】比較例3

ガラス繊維25重量部の代わりに、炭素繊維（呉羽化学社
製、M-102S、平均直径14.5 μ m、平均長さ 200 μ m）25
重量部を用いた他は、比較例1と同様にして乾燥ベレッ
ト及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0050】比較例4

強化ナイロン6樹脂(A)の代わりに、相対粘度 2.6のナイ
ロン6樹脂（ユニチカ社製、A1030BRL）を用いた他
は、比較例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片
を作製し、物性試験を行った。

【0051】比較例5

強化ナイロン6樹脂(A)の代わりに相対粘度 2.6のナイ*

* ロン6樹脂（ユニチカ社製、A1030BRL）を用い、ガラス
繊維の代わりにチタン酸カリウムウイスカー（大塚化学
社製、ティスモD102、平均直径 0.3 μ m、平均長さ13 μ
m）を用いた他は、比較例1と同様にして乾燥ベレット
及び各種試験片を作製し、物性試験を行った。

【0052】比較例6

強化ナイロン6樹脂(A)の代わりに相対粘度 2.6のナイ
ロン6樹脂（ユニチカ社製、A1030BRL）を用い、ガラス
繊維の代わりに炭素繊維（呉羽化学社製、M-102S、平均
直径14.5 μ m、平均長さ 200 μ m）を用いた他は、比較
例1と同様にして乾燥ベレット及び各種試験片を作製
し、物性試験を行った。

【0053】比較例1～6におけるポリアミド樹脂組成
物の配合割合、相対粘度、繊維状強化材のサイズ、円盤
のそり及び各種試験片の物性を表2にまとめて示す。

【0054】

【表2】

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|----------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| 強化ナイロン6樹脂(A)の割合 (重量部) | 100 | 100 | 100 | — | — | — |
| モノロナイトの分散量(重量%) | 5 | 5 | 5 | — | — | — |
| ナイロン6樹脂の割合 | — | — | — | 100 | 100 | 100 |
| 繊維状強化材(B)の種類 の割合(重量部) | ガラス繊維 25 | ナイロン6 25 | 炭素繊維 25 | ガラス繊維 25 | ナイロン6 25 | 炭素繊維 25 |
| ナイロン6樹脂の相対粘度 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 |
| ナイロン6樹脂組成物中の繊維状強化材 のサイズ | | | | | | |
| L (μ m) | 275 | 13 | 170 | 286 | 13 | 170 |
| D (μ m) | 11 | 0.3 | 12 | 11 | 0.3 | 12 |
| L/D (—) | 25 | 48 | 14 | 26 | 48 | 14 |
| 円盤のそり (mm) | 3.0 | 3.5 | 3.6 | 8.0 | 9.0 | 10 |
| 試験片の物性 | | | | | | |
| 引張強度 (MPa) | 106 | 110 | 108 | 110 | 115 | 110 |
| 引張破断伸び (%) | 8 | 5 | 6 | 8 | 7 | 7 |
| 曲げ強度 (MPa) | 165 | 180 | 170 | 170 | 180 | 180 |
| 曲げ弾性率 (GPa) | 7.3 | 8.0 | 7.0 | 5.8 | 6.0 | 6.5 |
| 7/16衝撃強度 (J/m) | 65 | 66 | 65 | 60 | 63 | 65 |
| 熱変形温度 ($^{\circ}$ C) | 185 | 190 | 185 | 165 | 170 | 180 |

注) ナイロン6樹脂: ナイロン66/ナイロン610

【0055】なお、実施例1～6及び比較例1～3にお
いて、曲げ強度測定用試験片について広角X線回折測定
を行ったところ、膨潤性フッ素雲母系鉱物あるいはモン
モリロナイトの厚み方向のピークは完全に消失してお
り、ナイロン6中に膨潤性フッ素雲母系鉱物あるいはモン
モリロナイトが分子レベルで均一に分散されているこ

とがわかった。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、高剛性で耐熱性や耐衝
撃性に優れ、かつ低そり性の成形品とすることができる
ポリアミド樹脂組成物を得ることができる。